

POSITIVE HOLE INJECTION MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THE SAME

Patent number: JP10265773
Publication date: 1998-10-06
Inventor: ENOKIDA TOSHIO; ONIKUBO SHIYUNICHI; TAMANO MICHIKO; OKUTSU SATOSHI
Applicant: TOYO INK MFG CO
Classification:
- international: **C09K11/06; C09K11/06; (IPC1-7): C09K11/06**
- european:
Application number: JP19970069911 19970324
Priority number(s): JP19970069911 19970324

Report a data error here

Abstract of JP10265773

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject material having excellent positive hole injection ability, excellent adhesiveness with a metal and an organic compound in forming a thin film and high durability and usable as a flat light source or an indication device. **SOLUTION:** The objective material is expressed by the formula [R<1> to R<20> are each H, a halogen, a (substituted) alkyl, a (substituted) alkoxy, a (substituted) thioalkoxy, etc.]. The compound of the formula is synthesized by e.g. charging a polar solvent, a halogenoamine compound, 5-8 times mol of a substituted aromatic amine compound and a catalyst such as an alkali metal atom or a metal compound in a flask and reacting the compounds at ≥ 200 deg.C for 5-50 hrs. Preferably, a layer containing the material is used as a luminescent layer comprising a layer or plural layers of organic compound thin films between a pair of electrodes, in a case of obtaining an organic electroluminescence element.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265773

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int. Cl. ⁶
C09K 11/06

識別記号

F I
C09K 11/06

2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全43頁)

(21)出願番号 特願平9-69911
(22)出願日 平成9年(1997)3月24日

(71)出願人 000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号
(72)発明者 榎田 年男
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者 鬼久保 俊一
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者 玉野 美智子
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

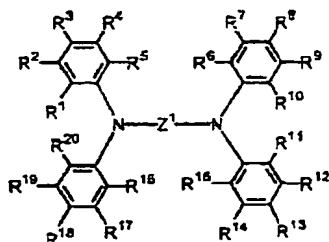
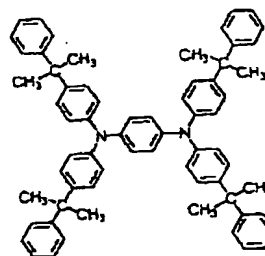
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高輝度、高発光効率、発光寿命および保存寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式1、例えば式12の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料。

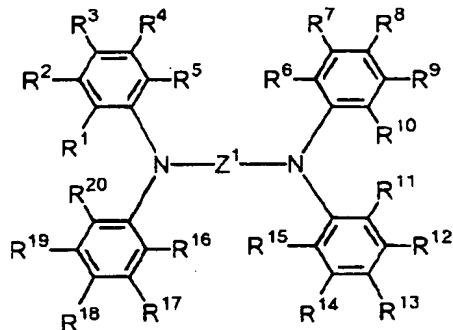


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料。

一般式〔1〕

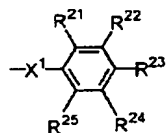
【化1】



【式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、下記一般式〔2〕で示される基を表わし、ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは一般式〔2〕で示される置換基である。また、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6 \sim R^{10}$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ もしくは $R^{16} \sim R^{20}$ の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。

一般式〔2〕

【化2】



【式中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。 $R^{11} \sim R^{15}$ は、隣接する置換基で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 X^1 は、直接結合、置換もしくは未置換のアルキレン基、 $-[CR^{16}(R^{17})]_x-O-[CR^{18}(R^{19})]_y-$ 、 $-[CR^{20}(R^{21})]_x-S-[CR^{22}(R^{23})]_y-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $>SiR^{24}(R^{25})-$ 、 $>NR^{26}-$ 、 $>PR^{27}-$ 、 $>P=O(R^{28})$ を表す。 $R^{16} \sim R^{28}$ は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。 x 、 y は、それぞれ0～8の整数を表すが、 x と y が共に0となることはない。）

Z^1 は、下記一般式〔3〕、下記一般式〔4〕または下

記一般式〔5〕で示される置換基を表わす。

一般式〔3〕

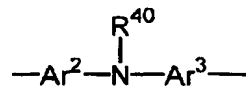
【化3】



(Ar^1 は、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。)

一般式〔4〕

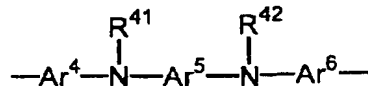
【化4】



(Ar^1 もしくは Ar^2 は、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。 R^{40} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。)

一般式〔5〕

【化5】



($Ar^1 \sim Ar^6$ は、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。 R^{41} もしくは R^{42} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。)

【請求項2】 一般式〔1〕において、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6 \sim R^{10}$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、 $R^{16} \sim R^{20}$ のそれぞれの少なくとも一つが、一般式〔2〕で示される置換基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料。

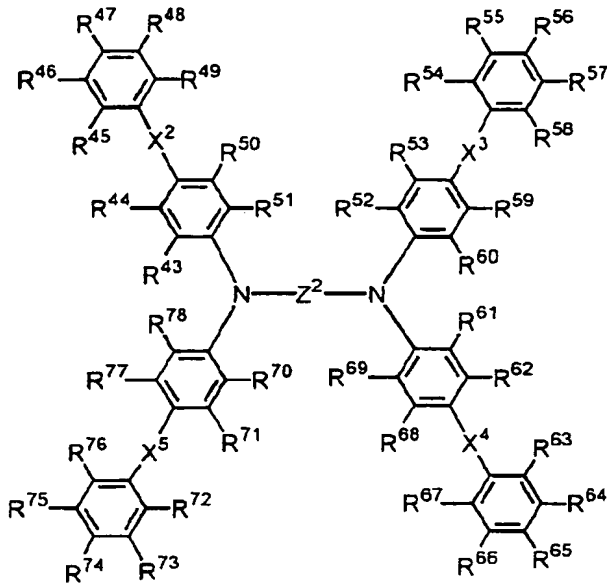
【請求項3】 下記一般式〔6〕で示される請求項1または請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料。

一般式〔6〕

【化6】

3

4

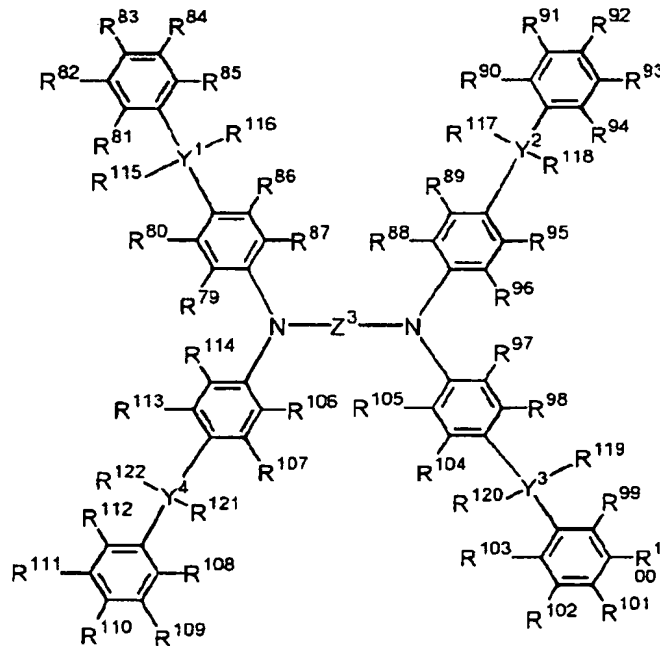


〔式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。また、 R^{11} と R^{12} 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{18} と R^{19} 、 $R^{20} \sim R^{22}$ 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{31} と R^{32} 、 $R^{33} \sim R^{35}$ 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{38} と R^{39} 、 R^{40} と R^{41} 、 $R^{42} \sim R^{44}$ 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{49} と R^{50} 、 R^{51} と R^{52} の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 Z^1 は上記 Z^1 と同じ意味を表わす。〕

〔請求項 4〕 下記一般式〔7〕で示される請求項 1 ないし請求項 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料。

一般式〔7〕

〔化 7〕



〔式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。また、 R^{11} と R^{12} 、 $R^{13} \sim R^{15}$ 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{18} と R^{19} 、 $R^{20} \sim R^{22}$ 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{31} と R^{32} 、 $R^{33} \sim R^{35}$ 、 R^{36} と R^{37} 、 R^{38} と R^{39} 、 R^{40} と R^{41} 、 $R^{42} \sim R^{44}$ 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{47} と R^{48} 、 R^{49} と R^{50} 、 R^{51} と R^{52} の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、隣接した置換基同士でシクロアルキル環を形成しても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、炭素原子もしくは珪素原子を

表す。 Z^1 は上記 Z^1 と同じ意味を表わす。〕

〔請求項 5〕 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項 1 もしくは請求項 4 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔請求項 6〕 一対の電極間に、複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間の少なくとも一層が請求項 1 もしくは請求項 4 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔請求項 7〕 一対の電極間に、発光層を含む複数層の

有機化合物薄膜よりなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に少なくとも二層の正孔注入層を備え、陽極と接する正孔注入層が請求項1もしくは請求項4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 一対の電極間に、複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の少なくとも一層が請求項1もしくは請求項4いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子材料に関し、平面光源や表示機器に使用される有機EL素子用の素子材料として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】有機光導電材料は、多様な分子修飾が可能、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号)、トリアリールピラゾリン誘導体(米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号)、スチルベン誘導体(特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号)などの有機光導電性材料が開示されている。

【0003】有機光導電材料を利用した技術の一つとしては、有機EL素子が挙げられる。有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL

素子が報告され、関心を集めている(アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で駆動することが可能であり、最高輝度1000(cd/m²)、最大発光効率1.5(lm/W)を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0005】有機EL素子は、金属陰極層と透明陽極層との間に、有機蛍光化合物を含有する発光層を備えた素子である。また、低電圧で高輝度の発光を得るために、電子注入層や正孔注入層を加えて素子化している。これら有機EL素子は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔との再結合により励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放出している(特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報)。しかしながら、直流電圧を印加して長時間にわたり発光し続けると、有機化合物の結晶化などが促進され、素子にリーク電流が流れ易くなり素子が破壊される。そのため、正孔注入層に使用する正孔注入材料として、4,4',4"-トリリス(N,N'-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(TDATA)、4,4',4"-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等の化合物を使用して改良している(特開平4-308688号公報)。これらの化合物は、立体的な配位構造を有しているために結晶化しにくく、薄膜形成性も優れているが、有機EL素子を構成する有機薄膜としては未だに十分なものではない。そのために、発光時に素子が容易に劣化するという問題があった。

【0006】このように、現在までの有機EL素子は、発光輝度や繰り返し使用時の発光安定性は未だ充分ではなく、より大きな発光輝度を持ち、発光効率が高く、発光および保存時の安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた正孔注入能力を有し、耐久性のある材料の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた正孔注入能力を有し、薄膜にした際に金属および有機化合物との密着性が良く、高耐久性の有機EL素子材料を提供することにより、さらにこの有機EL素子材料を使用することにより、長時間の保存が可能であり、発光寿命も長い有機EL素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、一般式[1]、一般式[6]ないし一般式

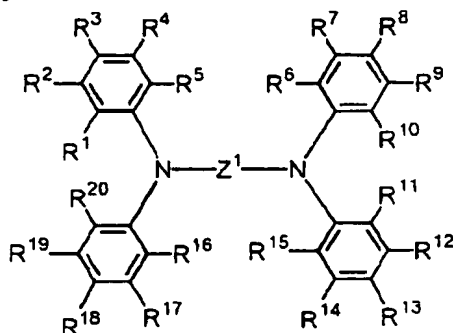
[7]で示される少なくとも一種の材料を用いて作製した有機EL素子の素子特性、長時間の発光および保存寿命が優れていることを見だし本発明に至った。すなわち、本発明は下記一般式[1]で示される有機EL素子

用正孔注入材料である。

一般式 [1]

[0009]

[化8]



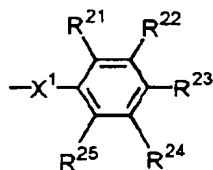
【0010】 [式中、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、下記一般式 [2] で示される基を表わし、ただし、 $R^1 \sim R^{20}$ の少なくとも一つは一般式

[2] で示される置換基である。また、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6 \sim R^{10}$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ もしくは $R^{16} \sim R^{20}$ の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。

一般式 [2]

[0011]

[化9]



【0012】 (式中、 $R^{21} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。 $R^{21} \sim R^{25}$ は、隣接する置換基

で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 X^1 は、直接結合、置換もしくは未置換のアルキレン基、 $-[CR^{26}(R^{27})]_x-O-[CR^{28}(R^{29})]_y-$ 、 $-[CR^{30}(R^{31})]_x-S-[CR^{32}(R^{33})]_y-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $>SiR^{34}(R^{35})-$ 、 $>NR^{36}-$ 、 $>PR^{37}-$ 、 $>P=O(R^{38})$ を表す。 $R^{26} \sim R^{38}$ は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。 x 、 y は、それぞれ 0~8 の整数を表すが、 x と y が共に 0 となることはない。) Z^1 は、下

記一般式 [3]、下記一般式 [4] または下記一般式 [5] で示される置換基を表わす。

一般式 [3]

[0013]

[化10]

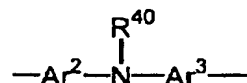


【0014】 (Ar^1 は、置換もしくは未置換のアリール基を表す。)

一般式 [4]

10 [0015]

[化11]

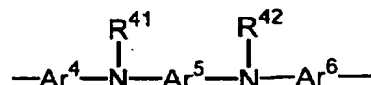


【0016】 (Ar^2 もしくは Ar^3 は、置換もしくは未置換のアリール基を表す。 R^{40} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。)

一般式 [5]

20 [0017]

[化12]



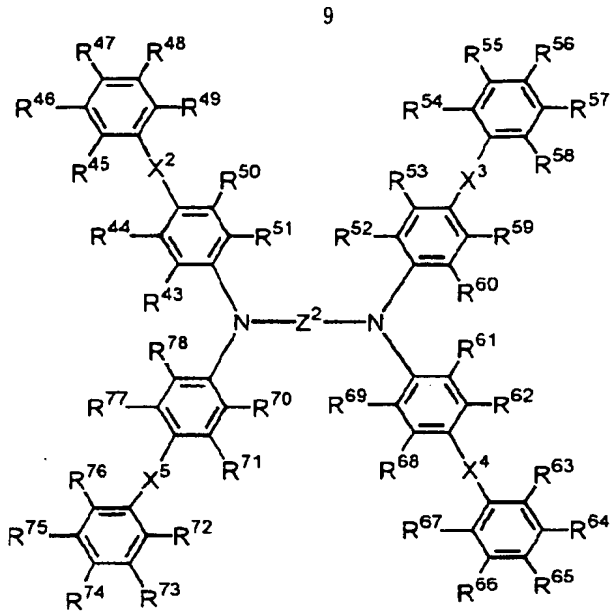
【0018】 ($Ar^4 \sim Ar^6$ は、置換もしくは未置換のアリール基を表す。 R^{41} もしくは R^{42} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。)

【0019】 更に本発明は、一般式 [1] において、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^6 \sim R^{10}$ 、 $R^{11} \sim R^{15}$ 、 $R^{16} \sim R^{20}$ のそれぞれの少なくとも一つが、一般式 [2] で示される置換基である上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料に関する。更に本発明は、下記一般式 [6] で示される上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料に関する。

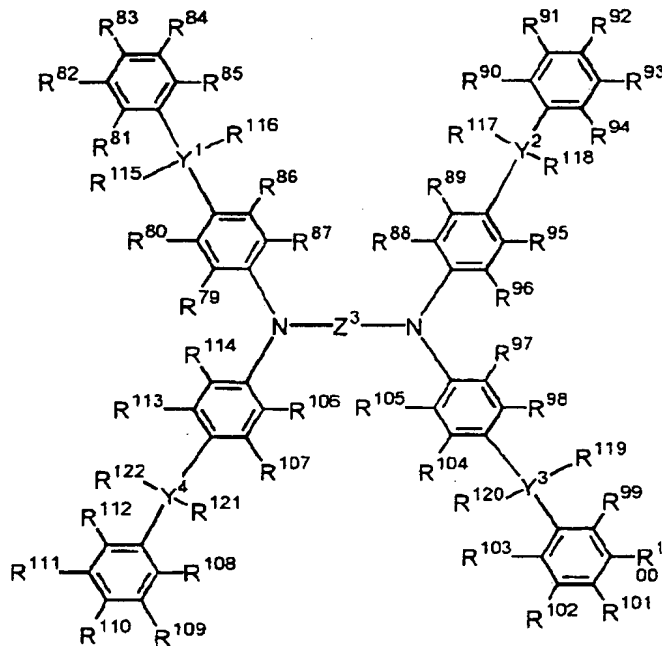
一般式 [6]

[0020]

[化13]



【0021】 [式中、 $R^{43} \sim R^{78}$ は、それぞれ独立に、



【0024】 [式中、 $R^{81} \sim R^{115}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。また、 R^{81} と R^{86} 、 R^{82} と R^{87} 、 R^{83} と R^{88} 、 R^{84} と R^{89} 、 R^{85} と R^{90} 、 R^{86} と R^{91} 、 R^{87} と R^{92} 、 R^{88} と R^{93} 、 R^{89} と R^{94} 、 R^{90} と R^{95} 、 R^{91} と R^{96} 、 R^{92} と R^{97} 、 R^{93} と R^{98} 、 R^{94} と R^{99} 、 R^{95} と R^{100} 、 R^{96} と R^{101} 、 R^{97} と R^{102} 、 R^{98} と R^{103} 、 R^{99} と R^{104} 、 R^{100} と R^{105} 、 R^{101} と R^{106} 、 R^{102} と R^{107} 、 R^{103} と R^{108} 、 R^{104} と R^{109} 、 R^{105} と R^{110} 、 R^{106} と R^{111} 、 R^{107} と R^{112} 、 R^{108} と R^{113} 、 R^{109} と R^{114} 、 R^{110} と R^{115} の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 $R^{111} \sim R^{115}$ は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、隣接した置換基同士でシクロアルキル環を形成

水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、モノまたはジ置換アミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。また、 R^{43} と R^{48} 、 R^{44} と R^{49} 、 R^{45} と R^{50} 、 R^{46} と R^{51} 、 R^{47} と R^{52} 、 R^{48} と R^{53} 、 R^{49} と R^{54} 、 R^{50} と R^{55} 、 R^{51} と R^{56} 、 R^{52} と R^{57} 、 R^{53} と R^{58} 、 R^{54} と R^{59} 、 R^{55} と R^{60} 、 R^{56} と R^{61} 、 R^{57} と R^{62} 、 R^{58} と R^{63} 、 R^{59} と R^{64} 、 R^{60} と R^{65} 、 R^{61} と R^{66} 、 R^{62} と R^{67} 、 R^{63} と R^{68} 、 R^{64} と R^{69} 、 R^{65} と R^{70} 、 R^{66} と R^{71} 、 R^{67} と R^{72} 、 R^{68} と R^{73} 、 R^{69} と R^{74} 、 R^{70} と R^{75} 、 R^{71} と R^{76} 、 R^{72} と R^{77} 、 R^{73} と R^{78} の隣接する置換基同士で、置換もしくは未置換のシクロアルキル環、置換もしくは未置換のアリール環を形成しても良い。 Z^1 は上記 Z^1 と同じ意味を表わす。]

【0022】 更に本発明は、下記一般式〔7〕で示される請求項1ないし請求項3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料に関する。

一般式〔7〕

【0023】

〔化14〕

しても良い。 $Y^1 \sim Y^4$ は、炭素原子もしくは珪素原子を表す。 Z^1 は上記 Z^1 と同じ意味を表わす。]

【0025】 更に本発明は、一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0026】 更に本発明は、一対の電極間に、複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0027】更に本発明は、一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に少なくとも二層の正孔注入層を備え、陽極と接する正孔注入層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0028】更に本発明は、一対の電極間に、複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

【発明の実施の形態】

【0030】上記一般式の化合物のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、ベンジル基等の直鎖状、分枝状がある。

【0031】置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアシルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。

【0032】置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ステアシルチオ基、トリフロロメチルチオ基等がある。

【0033】モノもしくはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビス(アセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基、ベンジルフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【0034】単環基としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数4~8のシクロアルキル基がある。

【0035】単環アリール基としては、フェニル基がある。単環複素環基としては、チオニル基、チオフエニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾ

リル基、ピリジル基、ピラジリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

【0036】縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環複素環基、縮合多環シクロアルキル基等がある。縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アントラニル基、ベンゾアントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、ピレニル基、トリフェニレン基等がある。

【0037】縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等がある。その他の縮合多環基として、1-テトラリル基、2-テトラリル基、テトラヒドロキノリル基等がある。

【0038】隣接する置換基同士で環を形成して良い置換もしくは未置換のシクロアルキル環としては、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、シクロオクチル環等がある。隣接する置換基同士で環を形成して良い置換もしくは未置換のアリール環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、アセナフタレン環、アズレニウム環、ヘプタレン環、アセナフタレン環、ピレン環、ビフェニル環、4-エチルビフェニル環、ターフェニル環、クオーターフェニル環、ベンズ

【a】アントラセン環、トリフェニレン環、2, 3-ベンゾフルオレン環、3, 4-ベンゾピレン環等がある。

【0039】上記の単環基もしくは縮合多環基の置換基としては、上記のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノもしくはジ置換アミノ基、単環基もしくは縮合多環基を挙げることができる。

【0040】Ar¹ ~ Ar⁴ のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントレニレン基、フルオレニレン基、アセナフチレン基、ピレニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クオーターフェニレン基等がある。

【0041】また、その他のアリーレン基として、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含有してもよい二価のアリーレン基も含まれる。代表例としては、フラレニレン基、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾスベロニレン基、ジベンゾスベレノニレン基、アントロニレン基、アントラキノリレン基、フルオレノニレン基、チオフエニレン基、ジベンゾチオフエニレン基、ジベンゾチオフエニレンサルホン基、カルバゾリレン基、イミノスチルベニレン基等がある。

【0042】更には、アルキレン基、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、珪素原子を介して結合しても良い二価のアリーレン基も含まれる。代表例としては、ジフェニルメタン、ベンゾフェノン、ジフェニルアミン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェニルシラン、ビスフェニルプロパン、ビスフェニルヘキサフルオロプロパン、ビスフェノキシベンゼン、ビス(フェノキシ)ビフェニル、ビス[(フェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[(フェノキシ)フェニル]スルホン、ビス(フェニル)ジイソプロピルベンゼン、ビス(フェニル)フルオレン、ビス(フェニル)シクロヘキサン等の二価の有機残基がある。上記アリーレン基には、 $R^1 \sim R^{10}$ で示された基が置換基として付加されていても良い。

【0043】本発明の一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕で示される化合物は、例えば以下の方法により合成することができる。フラスコ中に、極性溶媒、ハロゲノアミン化合物、5～8倍モルの置換芳香族アミン化合物、アルカリ、金属原子もしくは金属化合物等の触媒を加えて、200℃以上で5～50時間反応させて、一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕で示される芳香族アミン化合物を合成する。

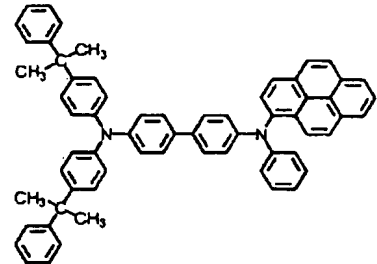
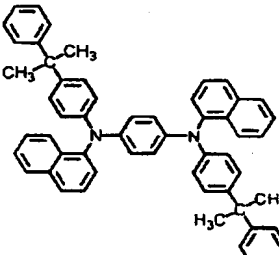
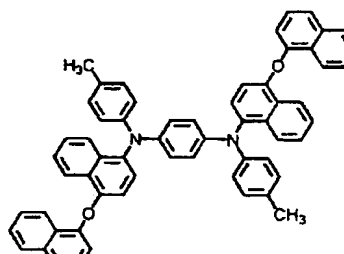
【0044】一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕で示される化合物の代表例を具体的に表1に例示するが、これらに限定されるものではない。

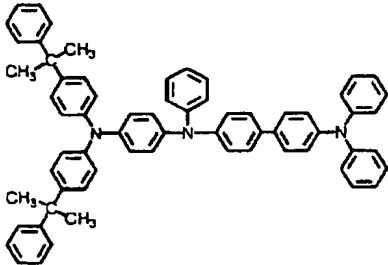
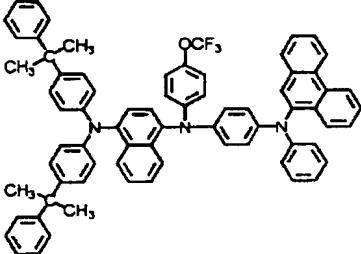
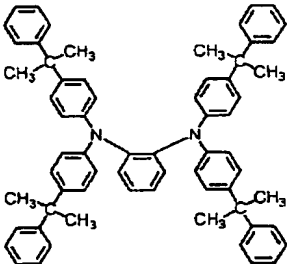
【0045】

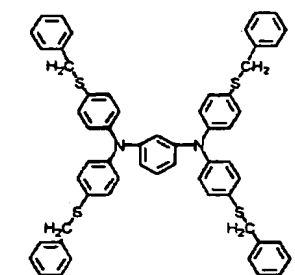
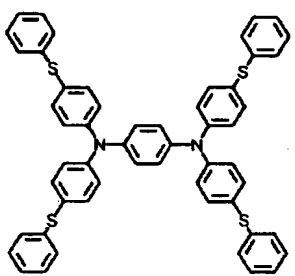
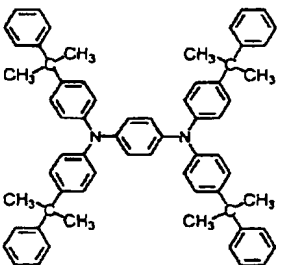
【表1】

No.	化学構造式
1	
2	
3	

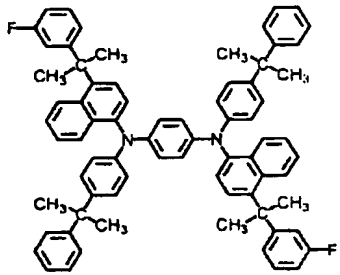
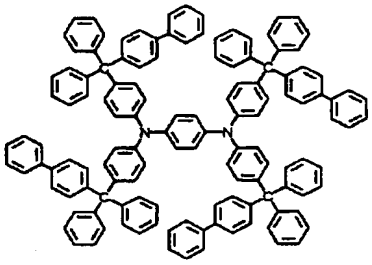
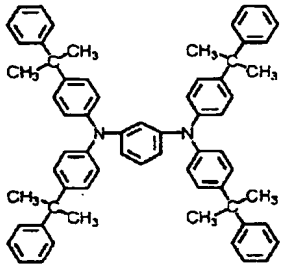
【0046】

No.	化 学 结 构 式
4	
5	
6	

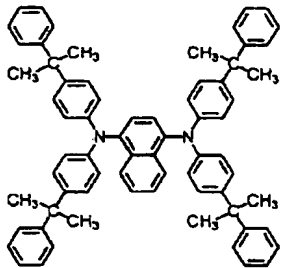
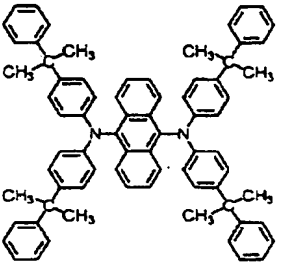
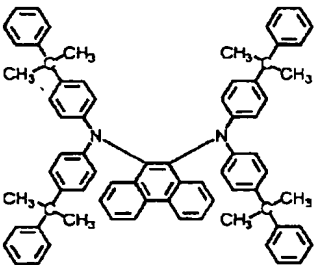
No.	化 学 構 造 式
7	
8	
9	

No.	化 学 構 造 式
10	
11	
12	

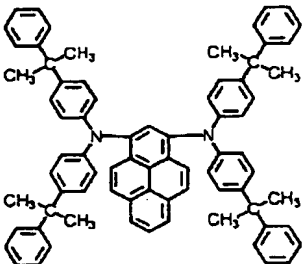
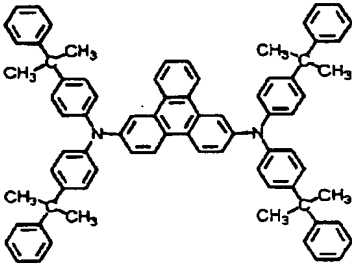
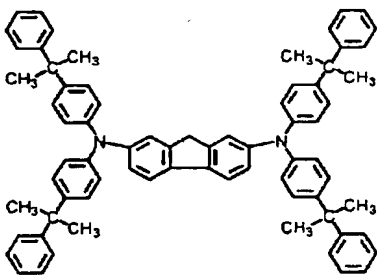
【0049】

No.	化 学 構 造 式
13	
14	
15	

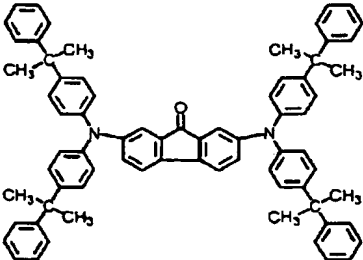
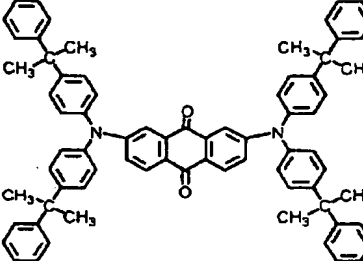
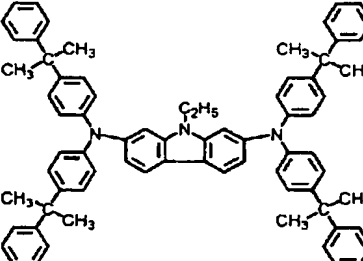
[0 0 5 0]

No.	化 学 構 造 式
16	
17	
18	

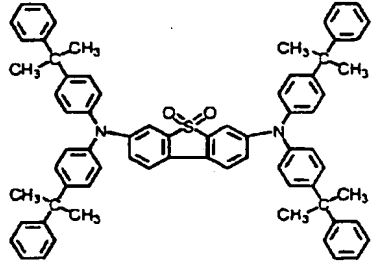
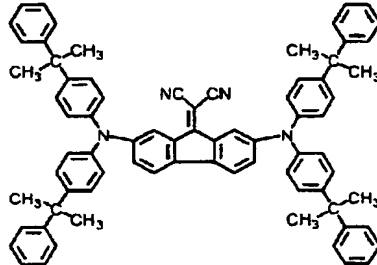
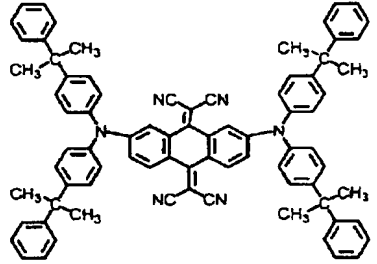
【0051】

No.	化 学 構 造 式
1 9	
2 0	
2 1	

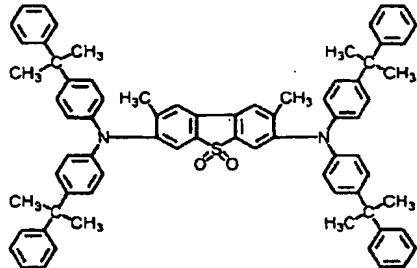
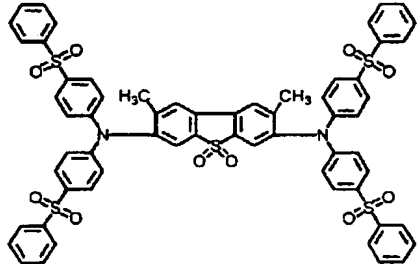
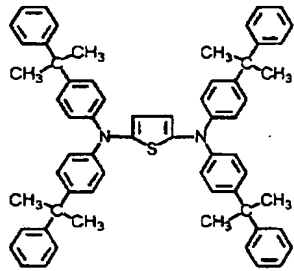
【 0 0 5 2 】

No.	化 学 结 造 式
2 2	
2 3	
2 4	

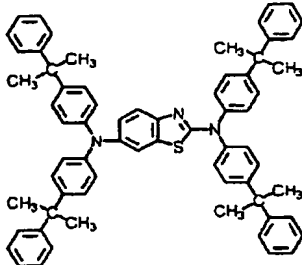
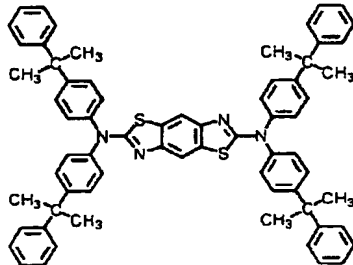
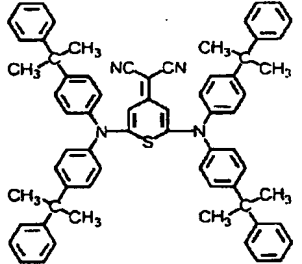
[0 0 5 3]

No.	化 学 構 造 式
2 5	
2 6	
2 7	

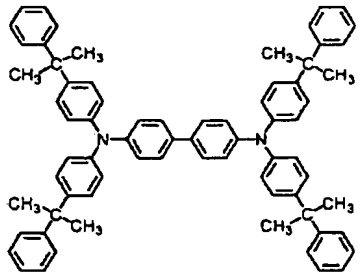
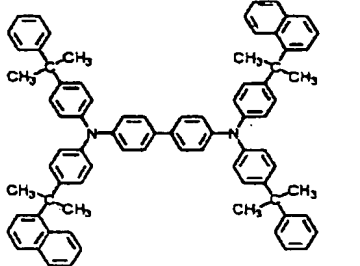
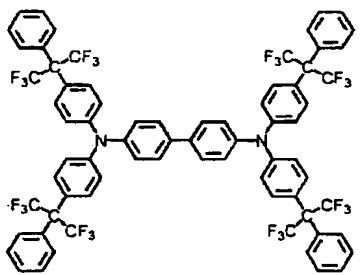
[0 0 5 4]

No.	化 学 構 造 式
2 8	
2 9	
3 0	

【 0 0 5 5 】

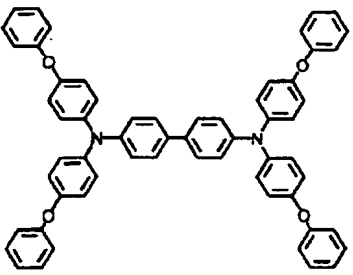
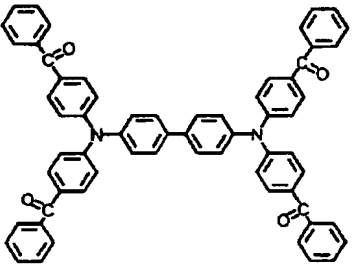
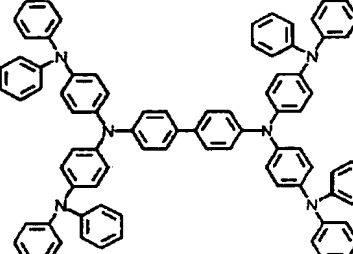
No.	化 学 構 造 式
3 1	
3 2	
3 3	

【 0 0 5 6 】

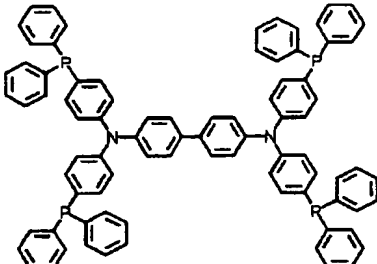
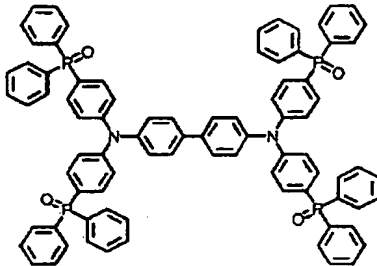
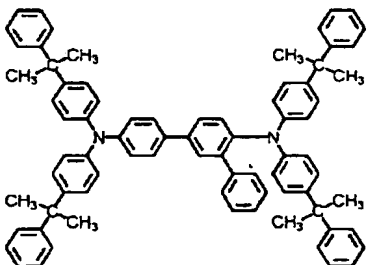
No.	化 学 構 造 式
3 4	
3 5	
3 6	

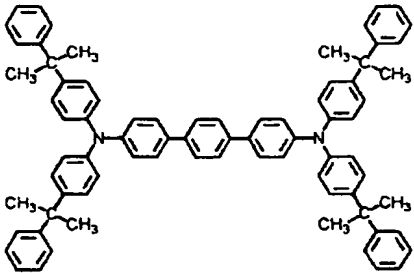
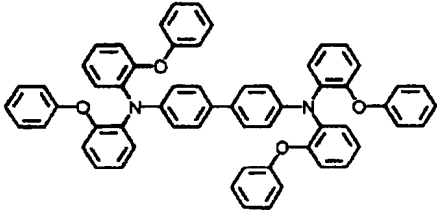
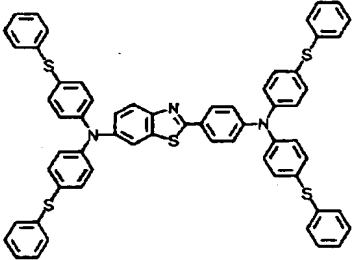
37

38

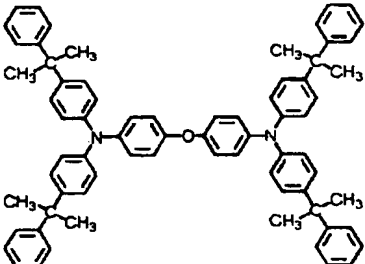
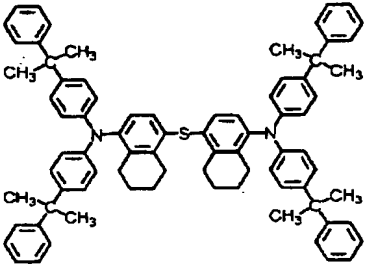
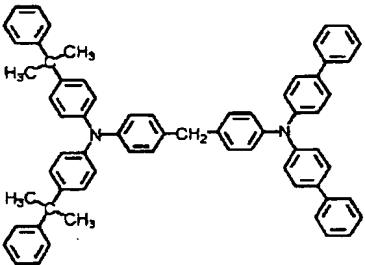
No.	化 学 構 造 式
3 7	
3 8	
3 9	

【 0 0 5 8 】

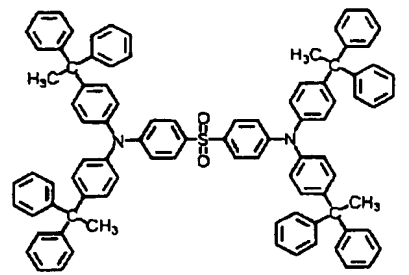
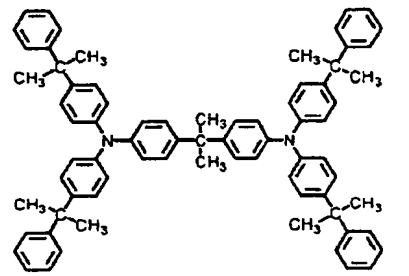
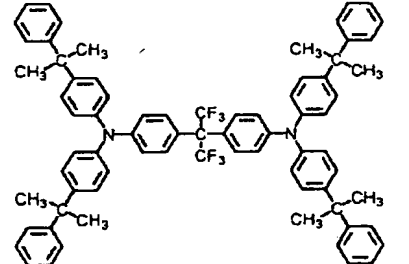
No.	化 学 構 造 式
40	
41	
42	

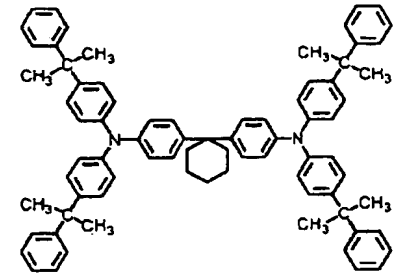
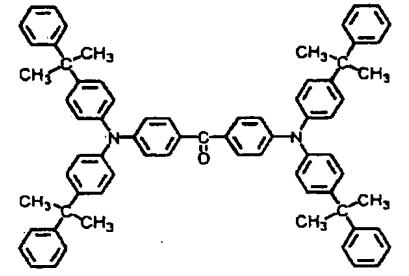
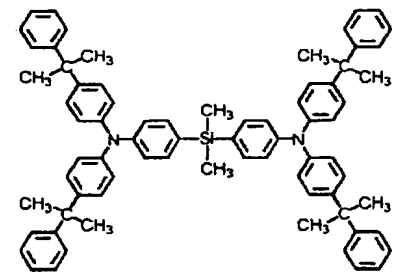
No.	化 学 構 造 式
4 3	
4 4	
4 5	

【 0 0 6 0 】

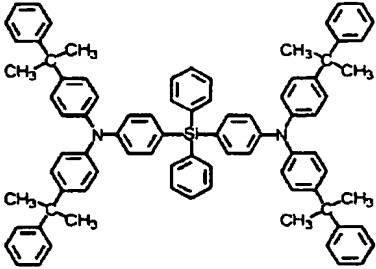
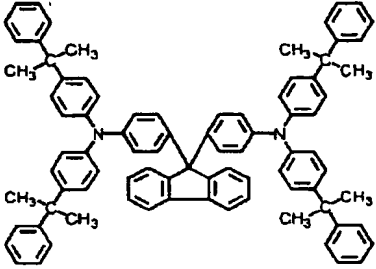
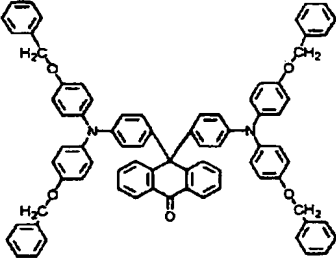
No.	化 学 構 造 式
4 6	
4 7	
4 8	

[0 0 6 1]

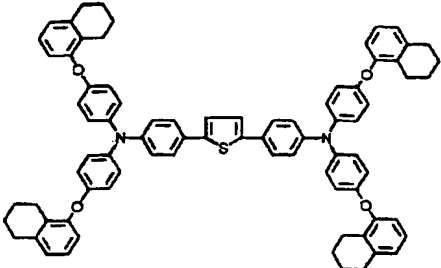
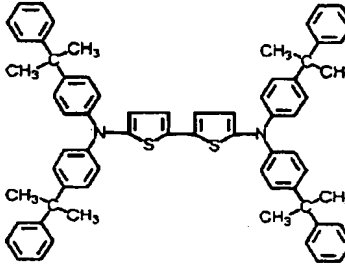
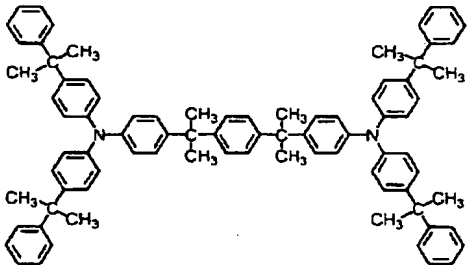
No.	化 学 構 造 式
4 9	
5 0	
5 1	

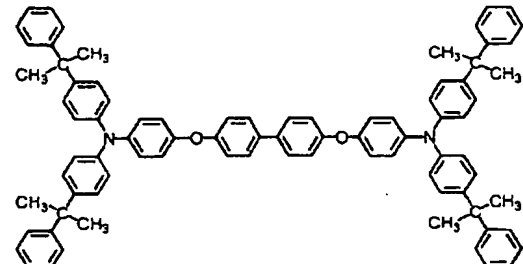
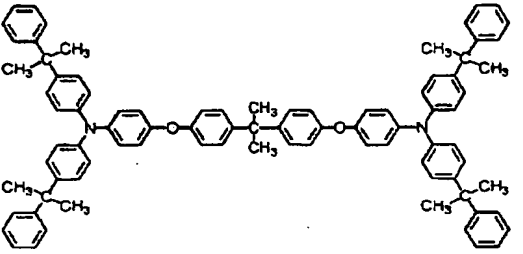
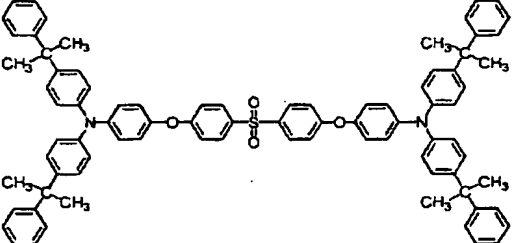
No.	化 学 構 造 式
5 2	
5 3	
5 4	

【 0 0 6 3 】

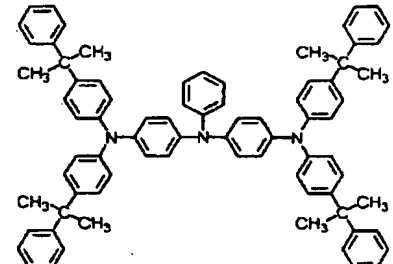
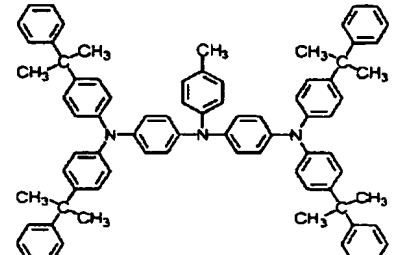
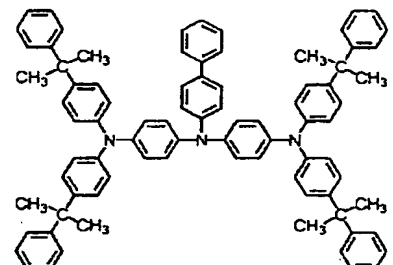
No.	化 学 構 造 式
5 5	
5 6	
5 7	

【 0 0 6 4 】

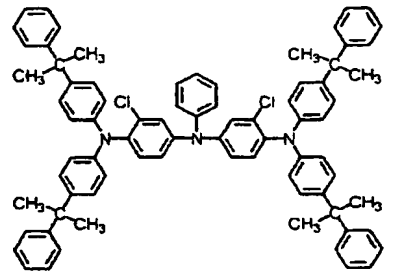
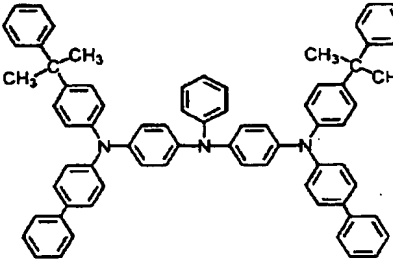
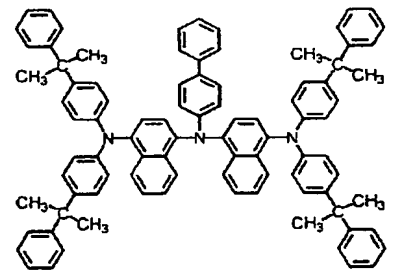
No.	化 学 構 造 式
58	
59	
60	

No.	化 学 構 造 式
6 1	
6 2	
6 3	

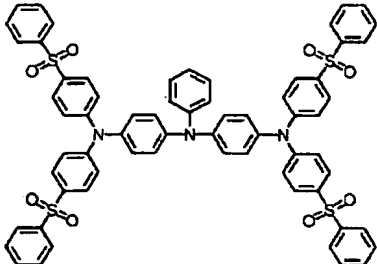
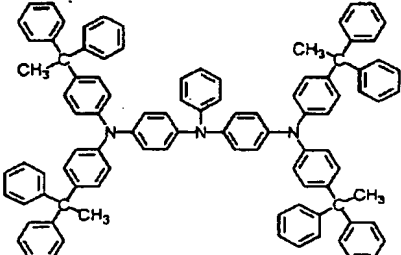
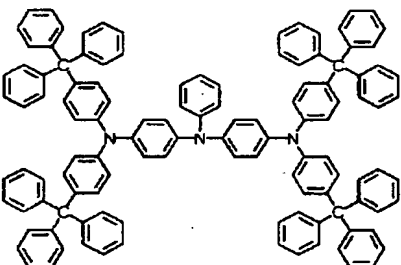
【 0 0 6 6 】

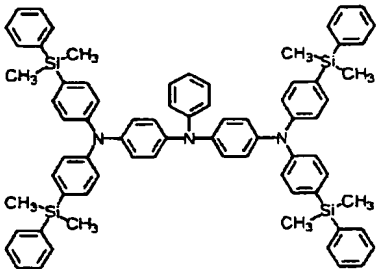
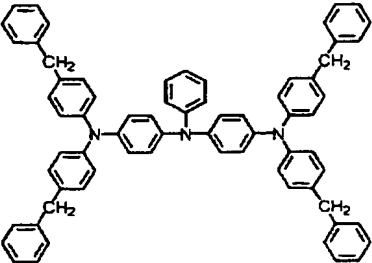
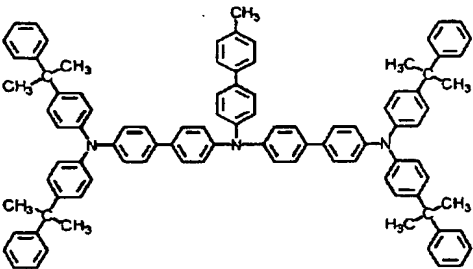
No.	化 学 構 造 式
6 4	
6 5	
6 6	

【 0 0 6 7 】

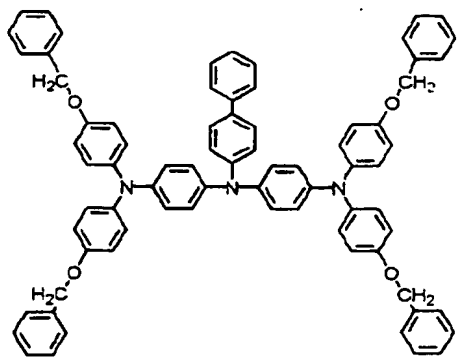
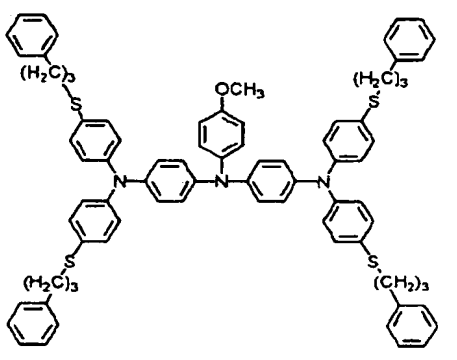
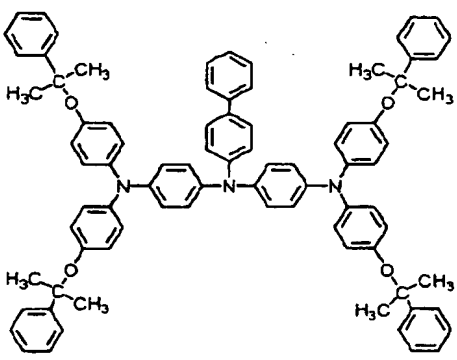
No.	化 学 構 造 式
6 7	
6 8	
6 9	

【 0 0 6 8 】

No.	化 学 结 构 式
70	
71	
72	

No.	化 学 構 造 式
7 3	
7 4	
7 5	

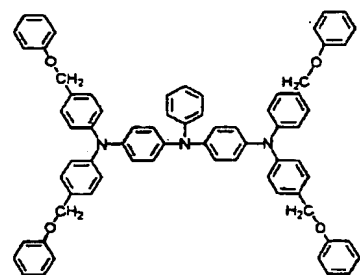
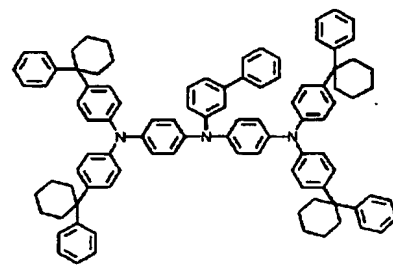
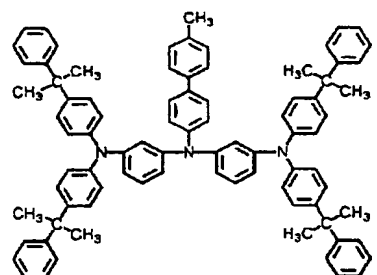
【 0 0 7 0 】

No.	化 学 構 造 式
7 6	
7 7	
7 8	

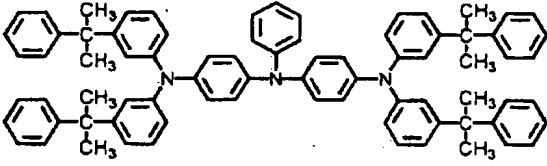
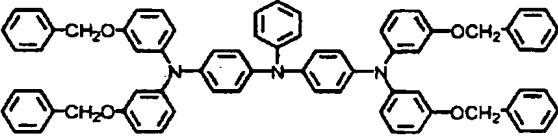
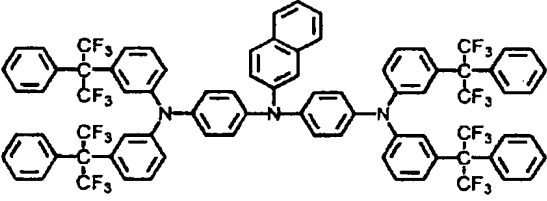
【0071】

65

66

No.	化 学 構 造 式
7 9	
8 0	
8 1	

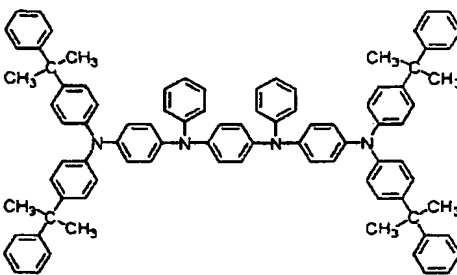
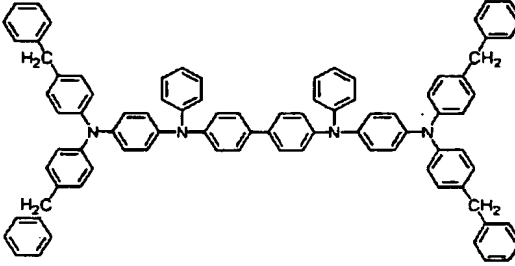
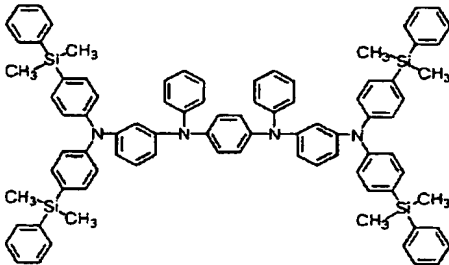
【 0 0 7 2 】

No.	化 学 構 造 式
8 2	
8 3	
8 4	

[0 0 7 3]

No.	化 学 構 造 式
85	
86	
87	

【0074】

No.	化 学 構 造 式
88	
89	
90	

【0075】本発明の電荷注入材料は、同一層中で他の正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は正孔注入性に優れているので、正孔注入性材料として極めて有効に使用することができる。

【0076】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料に注入させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料自身が、正孔注入性もしくは電子注入性を有している場合もある。多層型は、(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)、(陽極／発光層／電子注入層／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物は、どの素子構成においても使用することが出来る。一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物は、正孔注入層もしくは発光層のいずれの層においても、正孔注入材料として使用できる。本発明の正孔注入材料は、陽極から有機層への正孔注入機能、および注入

した正孔を輸送し発光層に注入する機能を有しているもので、正孔注入帯域の正孔注入層として二層以上有していても、いずれの正孔注入層に使用することも出来る。一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物により形成される薄膜は非晶質性があり、耐熱性も良好であるために、薄膜にした場合の長期間の保存や、素子を駆動させた場合の発光寿命等においても有利である。また、一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物は、ITO等の金属電極に対する密着性も良好であり、膜膜のイオン化ポテンシャルも低いことから、陽極からの正孔注入に有利であるので、正孔注入層を二層以上にした場合、一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物を金属電極(陽極)側の正孔注入層に使用した方がさらに有利である。

【0077】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光のためには、発光層に使用される発光材料自身が電子注入性を

有すること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。もう一つの層構成として、発光層と電子注入層による二層構造がある。この場合、発光材料自身が正孔注入性を有すること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0078】また、三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上で形成されていても良い。

【0079】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウムなどがあるが、これらに限定されるものではなく、合金の金属比率も限定されるものではない。また、陽極および陰極は必要があれば二層以上で形成されていても良い。

【0080】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明性樹脂があり、板状、フィルム状のいずれでも良い。

【0081】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することもできる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎ

るとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0082】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。本発明において使用される樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0083】本発明の有機EL素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビスチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、トリフェニルアミン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0084】一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の正孔注入材料と併せて使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ボルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジア

ミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0085】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0086】本発明の一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式〔1〕、一般式〔6〕もしくは一般式〔7〕の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった連続発光時の輝度劣化も大幅に改良することができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0087】本発明の材料は、有機EL素子としのみでなく、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等有機光導電材料のいずれの分野においても正孔輸送材料として使用することができる。

【0088】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。DSC分析によれば、本発明の一般式

〔1〕、一般式〔6〕および一般式〔7〕で示される化合物の多くは、非結晶性正孔注入材料として従来まで使用されている、4, 4', 4"-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミンに比べて、ガラス転移点温度、融点、分解点が高く、有機EL素子の正孔注入材料として、高い耐熱性を有していることがわかる。また、本発明の一般式

〔1〕、一般式〔6〕および一般式〔7〕で示される化合物は、結晶性が低く、非結晶性化合物であるので、陽極基板や有機薄膜層との密着性も良好であり、有機薄膜としての環境に対する耐性や、有機EL素子を駆動した際の発光寿命および素子の保存性についても大きな優位性がある。

【0089】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(12)を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度240(cd/m^2)、最大発光輝度16500(cd/m^2)、発光効率1.9(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0090】実施例2

正孔注入層を、クロロホルムに溶解した化合物(36)をスピンコート法で形成する以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度220(cd/m^2)、最大発光輝度18000(cd/m^2)、発光効率2.0(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0091】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(34)を真空蒸着して、膜厚40nmの第一正孔注入層を得た。次いで、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニルを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度370(cd/m^2)、最大発光輝度22000(cd/m^2)、発光効率2.1(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0092】実施例4~93

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1に示した化合物を真空蒸着して、膜厚40nmの第一正孔注入層を得た。次いで、4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニルを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子

注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-4} Torrの真空中で、基板温度は室温の条件下で

蒸着した。これらの素子は、表2で示された緑色発光が得られた。

【0093】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/W)
4	(1)	260	21,000	2.3
5	(2)	250	20,000	1.9
6	(3)	290	22,000	2.2
7	(4)	250	19,000	1.8
8	(5)	280	21,000	2.0
9	(6)	300	20,000	2.2
10	(7)	350	24,000	2.4
11	(8)	320	22,000	2.1
12	(9)	390	23,000	2.5
13	(10)	330	26,000	2.3
14	(11)	310	22,000	2.1
15	(12)	390	31,000	2.6
16	(13)	360	26,000	2.3
17	(14)	350	27,000	2.3
18	(15)	320	24,000	2.5
19	(16)	330	23,000	2.4
20	(17)	350	31,000	2.7
21	(18)	330	29,000	2.5
22	(19)	310	25,000	2.2
23	(20)	330	26,000	2.6
24	(21)	320	25,000	2.3
25	(22)	290	23,000	2.1
26	(23)	280	23,000	2.1
27	(24)	310	25,000	2.3
28	(25)	280	22,000	2.2
29	(26)	280	24,000	2.3
30	(27)	280	23,000	2.1
31	(28)	310	26,000	2.5

発光輝度と発光効率は直流5(V)印加時の値を示す。

【0094】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/w)
32	(29)	310	26,000	2.2
33	(30)	250	21,000	2.0
34	(31)	240	23,000	2.1
35	(32)	330	25,000	2.3
36	(33)	320	23,000	2.2
37	(34)	420	31,000	2.7
38	(35)	390	27,000	2.4
39	(36)	410	28,000	2.5
40	(37)	380	27,000	2.2
41	(38)	400	28,000	2.6
42	(39)	350	26,000	2.2
43	(40)	330	25,000	2.4
44	(41)	320	24,000	2.3
45	(42)	400	28,000	2.7
46	(43)	380	25,000	2.5
47	(44)	310	22,000	2.3
48	(45)	330	27,000	2.5
49	(46)	370	27,000	2.7
50	(47)	340	25,000	2.6
51	(48)	370	30,000	2.7
52	(49)	330	25,000	2.3
53	(50)	370	28,000	2.4
54	(51)	350	26,000	2.3
55	(52)	360	25,000	2.8
56	(53)	340	27,000	2.8
57	(54)	330	27,000	2.3
58	(55)	350	28,000	2.2
59	(56)	360	26,000	2.5

発光輝度と発光効率は直流 5 (V) 印加時の値を示す。

[0095]

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/w)
60	(57)	370	27,000	2.4
61	(58)	360	25,000	2.2
62	(59)	350	24,000	2.6
63	(60)	330	30,000	2.5
64	(61)	320	25,000	2.4
65	(62)	320	26,000	2.4
66	(63)	310	26,000	2.3
67	(64)	380	31,000	2.8
68	(65)	370	32,000	2.7
69	(66)	390	31,000	3.0
70	(67)	330	28,000	2.5
71	(68)	320	28,000	2.6
72	(69)	350	28,000	2.5
73	(70)	340	25,000	2.3
74	(71)	380	31,000	2.7
75	(72)	390	30,000	2.6
76	(73)	350	31,000	2.8
77	(74)	370	33,000	2.8
78	(75)	360	31,000	2.9
79	(76)	330	27,000	2.6
80	(77)	340	31,000	2.4
81	(78)	380	32,000	2.3
82	(79)	360	30,000	2.5
83	(80)	340	32,000	2.6
84	(81)	370	33,000	2.7
85	(82)	340	29,000	2.7
86	(83)	330	30,000	2.5
87	(84)	360	32,000	2.4

発光輝度と発光効率は直流 5 (V) 印加時の値を示す。

[0096]

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
88	(85)	270	31,000	2.2
89	(86)	310	28,000	2.8
90	(87)	380	23,000	2.4
91	(88)	360	29,000	2.5
92	(89)	360	31,000	2.6
93	(90)	340	29,000	2.6

【0097】実施例94

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(35)を真空蒸着して、膜厚40nmの第一正孔注入層を得た。次いで、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、N, N, N', N'-[4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]-アントラニル-9, 10-ジアミンを真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度570(cd/m^2)、最大発光輝度66000(cd/m^2)、発光効率5.5(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0098】実施例95

4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代えて化合物(56)を第二正孔注入層に使用する以外は、実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度600(cd/m^2)、最大発光輝度69000(cd/m^2)、発光効率6.0(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0099】実施例96

化合物(35)に代えて化合物(34)を第一正孔注入層に、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代えて化合物(12)を第二正孔注入層に使用する以外は、実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度720(cd/m^2)、最大発光輝度73000(cd/m^2)、発光効率6.3(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0100】実施例97

第一正孔注入層に化合物(66)、第二正孔注入層に化合物(56)を使用する以外は、実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度620(cd/m^2)、最大発光輝度73000(cd/m^2)、発光効率6.3(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0101】実施例98

トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体に代えてビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラート)ガリウム錯体を電子注入層に使用する以外は、実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度820(cd/m^2)、最大発光輝度102000(cd/m^2)、発光効率10.5(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0102】実施例99

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(74)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(34)とルブレンを重量比20:1で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度420(cd/m^2)、最大発光輝度45000(cd/m^2)、発光効率4.2(lm/W)の黄色発光が得られた。

【0103】実施例100

トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドン重量比40:1で蒸着して、膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度510(cd/m^2)、最大発光輝度49000(cd/m^2)、発光効率4.2(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0104】実施例101

マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの陰極を得る代わりに、アルミニウムとリチウムとを10:1で混合した合金で膜厚150nmの陰極を得る以外は実施例94と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度620(cd/m^2)、最大発光輝度72000(cd/m^2)、発光効率5.2(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0105】比較例1

正孔注入層の化合物(12)に代えて、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを使用する以外は、実施例

1と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度約160 (cd/m²)、発光効率1.2 (lm/W)の発光特性が得られた。

【0106】比較例2

正孔注入層の化合物(35)に代えて、4, 4', 4''-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを使用する以外は、実施例94と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度約560 (cd/m²)、発光効率3.3 (lm/W)の発光特性が得られた。

【0107】本実施例で示された全ての有機EL素子について、3 (mA/cm²)で連続発光させたところ、1000時間以上初期輝度の50%以上の輝度を観測出来たが、比較例1および比較例2の素子を同様の条件で連続発光させたところ、共に2500時間で初期輝度の50%以下になり、素子の未発光部分であるダークスポットの数も増加した。以上の結果の理由としては、本発明の化合物は非平面性化合物であるので、薄膜形成の際には、非結晶性薄膜を形成することが可能であること、化合物中に多くの縮合芳香族環を有しているため、正孔注入性が向上し、有機EL素子の正孔注入性が良好になることが挙げられる。さらには、化合物としての耐熱性も向上しているので、連続発光時の発熱に対し

ても素子の耐性が向上している事を確認した。また、有機EL素子を作製した後に窒素気流中で保存して、室温保存時の経時劣化試験を行った。一般式[1]、一般式[6]もしくは一般式[7]を使用した本発明の有機EL素子は、1000時間保存後においても透明で均質な膜を保持し、保存前の初期特性と同様の初期有機EL素子特性を有していたのに対して、比較例1および2の素子は、有機層が部分的に白濁して結晶化が見られ、1000時間保存後の初期有機EL素子特性も、直流5Vでの発光輝度が半分以下、発光効率および最大発光輝度も初期の30%まで劣化していた。

【0108】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【発明の効果】本発明により、優れた正孔注入能力を有し、長期間もしくは高温で保存や駆動した場合にも安定な特性を有する化合物を得ることができた。本発明が提供した化合物により、高発光効率、高輝度であり、従来に比べて保存や駆動時の寿命が長い有機EL素子を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内